

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 350 384

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 13814

(54) Produits de revêtement comprenant un latex aqueux d'un liant résineux.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 D 5/02.

(22) Date de dépôt 6 mai 1977, à 14 h 13 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Australie le 6 mai 1976, n. PC 5.834/76
au nom de Berger Paints (Australia) Pty. Limited.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 2-12-1977.

(71) Déposant : Société dite : BERGER, JENSON & NICHOLSON LIMITED, Société de droit
britannique, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention se rapporte à des compositions de revêtement. Elle concerne plus particulièrement des peintures mates réductibles en eau, comprenant un liant synthétique sous forme de latex.

5 Le brevet britannique N° 1 328 878 décrit des compositions de latex qui forment des pellicules opaques continues, comprenant une phase aqueuse continue dans laquelle sont dispersées des particules d'un polymère agglomérable, compositions qui contiennent une matière non-solvante à l'égard du polymère agglomérable, dans une proportion telle et dont la volatilité est suffisamment faible pour former, par élimination d'abord de l'eau de la phase continue, puis du non-solvant, une pellicule continue opaque, non-poreuse et microcellulaire comportant des vides très petits, discontinus et pratiquement fermés. Le problème technique que concerne la présente invention est essentiellement le stade de gélification du polymère agglomérable en une pellicule continue contenant le non-solvant sous forme de très fines gouttelettes dispersées, puis l'élimination du non-solvant sans laisser le polymère agglomérable s'affaisser ou remplir les petits vides formés. Le manque de maîtrise peut aboutir, par exemple, à la perte du non-solvant avant la gélification du polymère, ou à plus de difficulté pour éliminer le non-solvant de la pellicule polymère gélifiée, ou bien à un écoulement excessif du polymère gélifié et, dans de tels cas, les petits vides qui contribuent à l'opacité de la pellicule ne se forment pas. Le brevet précité propose cinq techniques pour garantir la formation des micro-vides.

a) On règle la température de la pellicule de composition appliquée au cours de l'élimination de l'eau de manière que le système, pendant l'écoulement ou l'agglomération, soit maintenu à la température requise au-dessus de sa température de transition vitreuse ou de sa température de formation de pellicule minimale.

b) Si le polymère agglomérable est non-filmogène ou mauvais filmogène, on peut incorporer des résines filmogènes, des agents de coalescence ou des plastisols.

35 c) Si le polymère agglomérable est bon filmogène, on peut ajouter des agents s'opposant à l'écoulement.

d) Lorsque le polymère agglomérable est un bon filmogène on peut aussi incorporer un ou plusieurs agents non-

filmogènes et/ou à peine filmogènes.

e) On peut choisir un non-solvant ayant une volatilité suffisamment faible pour que la pellicule ne soit pas collante avant son évaporation. Bien que le brevet précité apporte
5 une technique précieuse pour donner de l'opacité, les peintures obtenues selon ce brevet s'avèrent présenter des inconvénients. Par exemple, les micro-vides de la pellicule ont tendance à rete-
10 nir des souillures et, lorsqu'on tente de nettoyer les surfaces, la pellicule se montre peu solide et a une mauvaise résistance à l'abrasion. En outre, l'opacité de telles peintures est variable, car elle dépend très largement des conditions de température et d'humidité pendant le séchage de la pellicule appliquée. Ces fac-
teurs réduisent les possibilités d'utilisation de ce qui serait, si-
non, une technique souhaitable pour donner de l'opacité.

15 La présente invention a pour origine la découverte que l'on peut améliorer les propriétés de telles compositions de revêtement en y incorporant des granules d'une matière polymère non-filmogène. Selon l'un de ses aspects, l'invention a pour objet une composition de revêtement comprenant :

- 20 a) un latex aqueux d'un liant résineux filmogène,
b) finement dispersées dans ce latex, de 0,05 à 3 parties, par
partie pondérale du liant, d'un non-solvant à l'égard de ce liant,
dont la volatilité est suffisamment faible pour que, par élimina-
25 tion, d'abord de l'eau du latex, et ensuite du non-solvant, il se
forme une pellicule microcellulaire non poreuse continue comportant
de très petits vides clos discontinus, et
c) des granules non-filmogènes, dont la dimension peut s'élever
jusqu'à 150 microns, d'une matière polymère qui n'est pas dissoute
par l'eau ni par le non-solvant, dans une proportion de 5 à 75% en
30 volume par rapport au contenu non-volatile de la composition.

L'utilisation de granules de polymère solides, pigmentés ou non-pigmentés, en combinaison avec des pigments et des diluants, est connue comme moyen pour obtenir des revêtements mats et elle est décrite, par exemple, dans le brevet britannique
35 N° 1 312 083 et dans les demandes de brevet Australien N° 7853/76 et N° 9505/77. Cette technique donne des pellicules mates dont l'uniformité et l'intégrité sont satisfaisantes, dans des peintures à base de latex diluées à l'eau.

La présente invention est fondée sur la découverte
40 que, si l'on ajoute des granules de polymère à des pellicules de

façon générale du type décrit dans le brevet britannique N°1328 878, on remédie à beaucoup des défauts de ces pellicules, dont l'opacité est supérieure aux prévisions, c'est-à-dire qu'il apparaît se produire un effet de synergie, l'opacité étant supérieure à la somme des opacités obtenues par les techniques individuelles. On obtient ces effets avec des granules de polymère aussi bien pigmentés (brevet britannique N° 1 312 083) que non-pigmentés.

Il est indiqué dans le brevet britannique N° 1 328 878 que, lorsque le rapport pigment + diluant : liant dans une composition particulière dépasse une valeur critique, il ne se forme pas de pellicule. Or dans la mise en oeuvre de la présente invention, il s'est avéré que l'addition de granules de polymère augmente notablement le rapport critique pigment + granules : liant au-dessus duquel il ne se forme pas de pellicule satisfaisante.

Dans la préparation de peintures reposant sur l'emploi de granules de polymère pour donner de l'"embu", on pensait antérieurement qu'il fallait prévoir un pigment avec les granules de polymère ou des teneurs en épaississants inhabituelles pour obtenir une peinture de viscosité suffisamment élevée pour permettre l'application de pellicules à l'épaisseur nécessaire et pour maintenir les constituants en suspension pendant des périodes prolongées. L'incorporation de la dispersion de non-solvant produit une augmentation désirable de la viscosité de la peinture, sans qu'il y ait à ajouter des teneurs gênantes en épaississants ou diluants pigmentés.

Il s'est également avéré, de façon surprenante, que l'incorporation de granules de polymère procure une autre technique (en plus des cinq désignées par a) à e) ci-dessus) pour régler l'emprisonnement du non-solvant. En conséquence, il est possible, dans le cadre de l'invention, d'utiliser des matières non-solvantes plus volatiles que celles que l'on pensait antérieurement nécessaires, ce qui est avantageux du fait que cela permet une élimination plus rapide et plus facile du non-solvant de la pellicule de peinture.

La matière non-solvante a, de préférence, un point d'ébullition d'au moins 150°C, de préférence compris entre 200°C et 300°C. Des matières non-solvantes plus volatiles sont susceptibles de s'évaporer de la pellicule de peinture avant la gélification du polymère, tandis que des non-solvants moins volatils peuvent être difficiles à éliminer de la pellicule de peinture. Des non-

solvants appropriés sont ceux décrits dans le brevet britannique N° 1 328 878 et l'on trouve parmi eux des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures aliphatiques tels que des huiles minérales.

Le rapport pondéral du non-solvant au liant résineux filmogène dans la composition de revêtement est, de préférence, compris entre 0,1 : 1 et 1 : 1. De très faibles proportions de non-solvant ne contribuent pas notablement à l'opacité de la pellicule de peinture finale, tandis qu'en produisant des microvides, le non-solvant améliore l'opacité, mais il réduit la solidité de la pellicule de peinture et, pour de fortes proportions de non-solvant la diminution de solidité est considérable.

Les granules de polymère ont une dimension maximale de 150 microns, bien qu'il soit clair qu'un petit nombre de granules de dimension supérieure à cette limite ne représenterait pas nécessairement un désavantage. Pour obtenir un fini mat soyeux, il est préférable que les granules de polymère aient une dimension moyenne comprise entre 5 et 60 microns, par exemple que 80% des particules aient des dimensions comprises entre ces limites. Si la pellicule de peinture a un aspect granuleux inacceptable, on peut facilement y remédier en réduisant la dimension maximale des granules de polymère. Des granules de dimension inférieure à 1 micron ne contribuent pas notablement aux propriétés avantageuses des compositions de revêtement selon l'invention.

La Demanderesse a étudié des granules de polymère de deux types : des perles de polymère sphéroïdales telles que celles qui sont décrites dans le brevet britannique N° 1 312 083 précité, et des agrégats de particules de polymère primaires qui font l'objet des demandes de brevet australien N° 7853/76 et N° 9505/77 précitées, que l'on décrira plus loin. Il n'y a cependant pas de raison de supposer que ce sont les seuls types possibles de granules de polymère, et l'invention envisage donc d'utiliser des granules de polymère de différentes formes et constitutions.

Les demandes de brevet australien N° 7853/76 et N° 9505/77 décrivent des agrégats de polymère en forme de particules discrètes de dimension sensiblement uniforme au-dessous d'une dimension maximale de 150 microns, qui sont elles-mêmes des agrégats de particules primaires d'un polymère dérivant d'au moins un monomère à insaturation éthylénique avec 0 à environ 400%, du poids du monomère, d'un épaississant organique compatible avec le monomère. Les particules d'agrégats ont une forme irrégulière et peuvent être approximativement sphériques ou grossières, allongées

ou anguleuses, selon les conditions de leur préparation. Selon les conditions de préparation également, les particules primaires constituant les agrégats peuvent être facilement visibles au microscope électronique, ou bien elles peuvent fusionner entre elles. Typiquement, les particules primaires seront en général sphériques et d'un diamètre moyen de 0,2 à 2 microns. On peut obtenir les agrégats en préparant une dispersion aqueuse du monomère non saturé avec l'épaississant organique, en ajoutant un catalyseur de polymérisation à la phase aqueuse de la dispersion de façon à amorcer la polymérisation du monomère, en maintenant la dispersion dans des conditions de fort cisaillement et en poursuivant la polymérisation jusqu'à ce qu'elle soit pratiquement achevée. Il semble que la polymérisation initiale ait lieu dans la phase aqueuse, et la solubilité du monomère dans l'eau est donc importance pour déterminer la vitesse de polymérisation. On peut régler étroitement la dimension des agrégats en réglant les conditions de cisaillement au cours de la polymérisation, et en ajoutant un stabilisant colloïdal comme l'alcool polyvinylique.

Les granules de polymère (par exemple agrégats ou perles) peuvent provenir, de façon appropriée, de monomères à insaturation α, β -éthylénique parmi lesquels le styrène et d'autres monomères aromatiques vinyliques et vinyldéniques; l'acétate de vinyle; des acrylates et méthacrylates comme le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate d'éthyl-hexyle et l'acrylate de lauryle; des acrylamides et méthacrylamides; l'acide acrylique ou méthacrylique et des mélanges de ces produits. Il peut être avantageux d'incorporer une proportion mineure de monomère à double insaturation, et, dans ce but, le diméthacrylate d'éthylène-glycol et le divinyl-benzène, par exemple, conviennent. On peut utiliser avantageusement des mélanges polymérisables de monomères avec des résines à base de polyesters non saturés.

Les granules sont présents dans la composition de revêtement dans une proportion (appelée teneur volumique en perles ou bvc, selon les initiales anglo-saxonnes) de 5 à 75%, de préférence de 45 à 70%, en volume, par rapport à la teneur en matières non-volatiles de la composition. A ce propos, il y a lieu de mentionner que la matière non-solvante est comptée comme ingrédient volatil et n'est par conséquent pas comprise dans le calcul de la teneur en matières non-volatiles de la composition. Bien que les

granules de polymère eux-mêmes contribuent à l'opacité de la pellicule, cette contribution est proportionnellement plus faible lorsque les bvc augmentent. De plus, des bvc élevés impliquent de faibles proportions de liant résineux filmogène et, par suite, des pellicules peu résistantes. Ces facteurs donnent une limite supérieure à la proportion de granules de polymère pouvant avantageusement être utilisée.

Les compositions de revêtement selon l'invention renferment, de préférence, une proportion de pigment et/ou de diluant de 5 à 50%, en particulier de 12 à 25% en volume, par rapport aux matières non volatiles contenues dans la composition. On peut utiliser ici des pigments et/ou des diluants classiques dans l'industrie des peintures. Cependant, du fait qu'une grande partie de l'opacité des pellicules formées à partir des compositions de revêtement selon l'invention provient des microvides et des granules de polymère, la contribution à l'opacité due au pigment ou diluant n'a pas à être si élevée. Pour cette raison, il est possible d'utiliser une forte proportion de diluant, qui est bon marché mais a un faible pouvoir couvrant, et une plus faible proportion de pigment, qui est cher mais a un bon pouvoir couvrant, dans des compositions de revêtement selon l'invention. Comme pigment préféré, il y a lieu de citer le bioxyde de titane; parmi les diluants préférés, il y a lieu de citer les blancs calcaires, le plâtre, les kaolins et la silice. Comme il est dit dans le brevet britannique N° 1 328 878, une augmentation des diluants permet une utilisation plus efficace de matières fluorescentes ou d'agents d'azurage optique dans la composition de revêtement.

On peut incorporer le pigment et/ou le diluant de la façon usuelle dans la partie de latex aqueux de la composition. En variante, une partie ou la totalité du pigment et/ou du diluant peut être présente dans le non-solvant et/ou dans les granules de polymère. Par exemple, le pigment et/ou le diluant peuvent être dispersés dans le non-solvant avant que l'on ajoute celui-ci à la peinture de latex. Le brevet britannique N° 1 312 083 et les demandes de brevet australien N° 7853/76 et N° 9505/77 décrivent la façon dont on peut incorporer le pigment dans les granules de polymère. Les granules de polymère peuvent renfermer jusqu'à 90%, de préférence 10 à 70% en poids de pigment et/ou de diluant.

Le liant résineux doit être filmogène dans les conditions d'utilisation de la composition de revêtement, qui sera normalement, mais non nécessairement, à la température ambiante. Lorsque la température de formation de pellicule minimale du liant résineux est supérieure à la température d'utilisation proposée, il peut être possible d'ajouter des adjuvants de coalescence tels que des plastifiants pour obtenir l'effet désiré. La nature du liant résineux n'est pas essentielle pour l'invention et des liants résineux appropriés sont bien connus dans la technique et sont décrits dans le brevet britannique N° 1 328 878. Comme exemples typiques, il y a lieu de citer les esters vinyliques et les esters acryliques et méthacryliques et leurs polymères. La concentration de liant résineux dans le latex doit être choisie pour donner, avec les autres ingrédients, une composition de revêtement ayant la viscosité désirée. La composition de revêtement peut également comprendre des épaississants, des émulsionnants, des agents tensio-actifs, des plastifiants, des brillanteurs optiques, des matières fluorescentes, des agents anti-mousses, des anti-oxydants, des fongicides et d'autres ingrédients, ce qui est classique dans le domaine des peintures à base de latex.

Cette invention comprend également un procédé de formation de pellicules consistant à appliquer la composition de revêtement décrite ci-dessus sur un substrat, à en éliminer l'eau tout en réglant en même temps le captage du non-solvant de façon à former une pellicule continue de liant résineux contenant de très fines gouttelettes du non-solvant et également les granules de polymère, puis à éliminer le non-solvant, ce qui laisse une pellicule micro-cellulaire non-poreuse opaque, continue, comportant des micro-vides fermés discontinus.

On peut classer les propriétés des pellicules de peinture formées à partir des compositions de revêtement selon l'invention sous cinq rubriques :

- a) opacité,
- b) résistance au polissage,
- c) résistance au frottement,
- d) détachage,
- e) brillant après détachage.

On va les examiner tour à tour.

a) Opacité.

On la mesure classiquement sous forme de rapport de contraste selon la norme ASTM D2805/70.

Les peintures dont le rapport de contraste est supérieur à environ 80% sont du plus grand intérêt commercial. Les compositions de revêtement non pigmentées ont un rapport de contraste bien inférieur, mais l'utilisation de telles compositions permet d'observer plus facilement les contributions à l'opacité des autres ingrédients. En conséquence, dans une partie du travail expérimental indiqué plus loin, on a supprimé le pigment de la composition de revêtement; on pourrait facilement l'incorporer dans de telles compositions, par exemple dans les granules de polymère, sans modifier leurs propriétés. Parmi les facteurs influençant le rapport de contraste il y a lieu de citer les suivants.

1) Du moment que le liant résineux forme une pellicule cohérente, il est en général vrai que, plus la température de formation de pellicule minimale du liant est élevée, meilleur est le rapport de contraste de la composition.

2) On peut augmenter le rapport de contraste en augmentant la proportion de matière non-solvante, mais aux dépens d'autres propriétés de la pellicule.

3) On peut augmenter le rapport de contraste, en augmentant le bvc, mais aux dépens d'autres propriétés de la pellicule.

4) Lorsque la dimension des granules augmente, l'efficacité des granules comme opacifiants en propre diminue. Leur efficacité comme agents de contrôle de fluidité diminue également pour de faibles bvc (à apprécier par différence de rapports de contraste), mais à de forts bvc, elle augmente lorsque la dimension des particules augmente. Il en résulte que des mélanges de dimensions d'agréats présentent moins de variation de rapport de contraste avec la variation de bvc que les systèmes de monomères dispersés.

b) Résistance au polissage.

On la mesure en passant 25 fois sur la surface de la peinture une étoffe sèche molle en travers de la direction des marques du pinceau. On établit le degré d'apparition de brillant à un faible angle de vision, et on le note de 0 (très faible apparition de brillant) à 10 (pas d'apparition de brillant). Parmi

les facteurs importants améliorant la résistance au polissage, il y a lieu de citer :

1) L'utilisation de granules de polymère ayant une dimension granulométrique comprise entre 30 et 60 microns. De ce point de vue, il peut être précieux d'avoir 5 à 8% du volume de la pellicule sèche de granules de résine de 40 à 60 microns de dimension.

2) Il s'avère que la résistance au polissage diminue quelque peu lorsque le bvc augmente. Cependant, une augmentation de la concentration en matières non-solvantes ne s'avère pas réduire la résistance au polissage.

c) Résistance au frottement.

La mesure de cette propriété consiste à appliquer la composition à 112 microns à une carte de frottement spéciale qui a été nettoyée préalablement à l'alcool pour en enlever les particules de poussières, et autres, un étalon étant appliqué le long de l'échantillon d'essai. On laisse la pellicule sécher en position verticale 16 heures, puis on la bloque sur la plaque de base de la machine de frottement; on applique une quantité pesée de 10-g de milieu de frottement (voir plus bas) sur le pinceau, on fixe le pinceau à des câbles d'entraînement, et l'on fait démarrer la machine. On ajoute 5 ml d'eau à la carte sur le trajet du pinceau. On fait tourner la carte, tous les 200 frottements, de 180° et, tous les 400 frottements, on utilise du milieu de frottement frais et de l'eau. Le milieu de frottement comprend de l'eau (497 parties en poids), un agent tensio-actif (5 parties), du phosphate trisodique (20 parties), de la silice (450 parties), un épaississant cellulosique (10 parties), de l'acide acétique glacial (2 parties). La résistance au frottement est le nombre de frottements nécessaire pour former une ligne continue d'usure complète dans la pellicule de peinture. Parmi les facteurs importants pour augmenter la résistance au frottement,

1) on peut améliorer énormément la résistance au frottement des compositions de revêtement renfermant une matière non-solvante en lui ajoutant des granules de polymère.

d) Détachage.

Vingt quatre heures après application, on applique les taches suivantes à la pellicule : crayon mou; crayon dur ; sauce tomate; rouge à lèvres; mélange margarine/terre de jardin ;

crayon de cire; huile de fond de carter usagée; déchets métalliques. On laisse les taches en place pendant un heure, puis on les retire par nettoyage en utilisant 1% de solution aqueuse tensio-active et une éponge molle. On passe vingt fois l'éponge sur les
5 taches, chaque passage étant un aller-et-retour complet de l'éponge. On laisse la pellicule sécher naturellement après avoir retiré doucement par séchage l'eau en excès, par tapotement avec une étoffe molle, et l'on apprécie visuellement le détachage suivant une échelle de 0 à 10 pour chaque tache individuelle ; 0 correspond
10 pond à un détachage nul et 10 à un détachage complet. Parmi les facteurs agissant sur le détachage, il y a lieu de citer les suivants.

1) Les compositions de revêtement renfermant une matière non-solvante, mais pas de granules de polymère sont médiocres pour le détachage. L'incorporation de granules, notamment de
15 polymères acryliques et méthacryliques, augmente extrêmement les propriétés de détachage.

2) Les perles sphéroïdales se comportent mieux, en ce qui concerne le détachage, que les agrégats de polymère.

20 e) Brillant après détachage.

On le mesure de la même façon que le polissage décrit en b), sauf que l'on utilise une étoffe mouillée, au lieu d'une sèche.

Pour un fort bvc, les compositions contenant de
25 grands granules de polymère (30 à 60 microns) comprennent de grands intervalles entre eux, comblés par du liant résineux, des vides minuscules formés par évaporation de la matière non-solvante pouvant contribuer à donner une opacité notable. Dans des compositions contenant de petits granules de polymère (5 à 25 microns), la matière
30 non-solvante ne contribue pas, à un fort bvc, dans la même mesure à l'opacité. Pour cette raison, et du fait que de grands granules de polymère donnent des propriétés de résistance au polissage et au détachage améliorées, on préfère que la composition de revêtement contiennent au moins 3% en volume rapporté aux matières non-volatiles
35 tiles présentes de granules de polymère ayant une dimension moyenne de 35 à 50 microns. Comme il ressort de l'exemple ci-dessous, il est avantageux d'utiliser des granules de polymère ayant toute une gamme de dimensions, par exemple de 5 à 60 microns, plutôt qu'une seule dimension.

EXEMPLE DE COMPARAISON.

On préfère une peinture de latex embue typique selon le brevet britannique N° 1 328 878, contenant un non-solvant dans la proportion de 0,49 partie par partie en poids de liant 5 résineux, mais pas de granules de polymère.

On forme une pellicule de cette peinture, qui présente les propriétés suivantes.

<u>Essai</u>	<u>Evaluation</u>
Rapport de contraste	93 %
10 Détachage	5
Polissage	6
Résistance au frottement	390

EXEMPLE 1 :

Dans des expériences ayant abouti à la présente 15 invention, on forme trois compositions filmogènes : la composition 1 est une composition à micro-vides comprenant une matière non-solvante hydrocarbonée, la composition 2 une composition contenant des granules de polymère, mais pas la matière non-solvante, et la composition 3 renferme à la fois la matière non-solvante et les 20 granules de polymère. Ainsi, les compositions 1 et 2 sont conformes à l'art antérieur examiné précédemment et la composition 3 est conforme à l'invention.

La composition 1 contient 100 parties en poids d'un latex appelé "Primal AC 388" (produit de Rohm et Haas), qui con- 25 tient un copolymère de 65% d'acrylate de butyle et 35% d'acrylonitrile, 20 parties en poids d'une matière non-solvante hydrocarbonée appelée "ISOPAR M", qui a un hydrocarbure aliphatique d'un point d'ébullition de 210 à 250°C, 20 parties en poids d'eau et 1,5 partie en poids d'un agent mouillant non-ionique appelé 30 "TERIC XII", qui est un produit de condensation de nonyl-phénol avec 11 moles d'oxyde d'éthylène.

La composition 2 est identique à la composition 1 ci-dessus, sauf qu'elle ne contient pas l' "ISOPAR M" et qu'elle renferme 11,4 parties en poids de granules de polymère, qui sont 35 des granules d'un polymère comprenant 60% de styrène et 40% de polyester, d'une dimension granulométrique comprise entre 2 et 40 microns.

La composition 3 est identique à la composition 1, sauf qu'elle renferme 11,4 parties en poids des perles de la composition 2.

Lorsqu'on considère l'opacité des compositions d'essai sous forme de pellicules, par une technique de mesure identique à celle décrite dans le brevet 1 328 878, il s'avère que l'opacité de la pellicule de la composition 3 est nettement et de façon inattendue supérieure d'environ 30% à la somme des opacités des pellicules des compositions 1 et 2 (en tenant compte, bien entendu, de l'épaisseur de pellicule dans chaque cas). Ainsi, une pellicule de composition 3 dont l'épaisseur est égale à l'épaisseur combinée de deux pellicules, respectivement des compositions 1 et 2, présente une opacité supérieure de 30% à celles de ces deux pellicules prises ensemble.

EXEMPLES 2 à 6 :

Ces exemples montrent l'effet de la variation de la dimension granulométrique des agrégats de polymère dans une composition de peinture de latex contenant et ne contenant pas de matière non-solvante.

T A B L E A U I

Ingrédients	Exemple N°				
	2	3	4	5	6
Agrégats de polymère 30 à 50 microns (70% nv)	142,8		71,4	142,8	
25 Agrégats de polymère 5 à 10 microns (95,4% nv)		104,8	52,4		104,8
Epaississant cellulosique 1,6%	311,0	311,0	311,0	311,0	311,0
Eau	166,2	204,2	185,0	166,2	204,2
30 Solution d'agent de dispersion anionique à 25%	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Anti-mousses	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Tributyl-étain, comme fongicide	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
35 Pyrophosphate tétrasodique	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ammoniac	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

TABLEAU I (fin)

Ingrédients	Exemple N°				
	2	3	4	5	6
Agent tensio-actif	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
5 Bioxyde de titane	323,0	323,0	323,0	323,0	323,0
Hydrocarbure aliphatique (non-solvant)	60	60	60		
Liant de résine acrylique	221,0	221,0	221,0	221,0	221,0
10 Solvant hydroxy-ester	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Phényl-mercure comme agent de conservation (à 10% Hg)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Propriété	Exemple N°				
	2	3	4	5	6
Rapport de contraste %	95,8	93,9	95,5	92,3	90,1
Détachage	6	6	6	6	6
Polissage	10	7	9 ^{1/2}	9 ^{1/2}	7
Résistance au frottement	800	385	660	>1200	850

20 EXEMPLE 7 :

Dans cet exemple, on utilise des compositions non-pigmentées pour illustrer l'effet sur le rapport de contraste de la modification de la proportion de matière non-solvante. Dans tous les cas, les granules de polymère sont des agrégats ayant des dimensions comprises entre 30 et 50 microns. La base de broyage ren-

25 ferme 41,6% d'agrégats de polymère en poids. Les teneurs en agent colloïdal/agent tensio-actif sont maintenues constantes.

a) BVC 50%

Base de broyage : 50,7 % (granules = 21%)

Liant résineux : 30,4 % (matières solides de latex = 19,48%)

Solvant d'hydroxy-ester 1,0 %

- 5 Non-solvant + épaississant 12,9 % (c'est-à-dire que lorsqu'on ajoute un non-solvant, on supprime un poids équivalent de solution d'épaississant).

10	Proportion de non-solvant	Rapport non-solvant: matières solides du latex	Rapport de contraste
	9,72 %	0,5 : 1	20,53
	1,95 %	0,1 : 1	12,19
	0	-	7,4

b) BVC 67 %

- 15 Base de broyage : 50,7 % (granules = 21%)

Liant résineux : 17,5 % (matières solides de latex = 9,6%)

Solvant d'hydroxy-ester : 1,0 %

Non-solvant + épaississant 30,8 %

20	Proportion de non-solvant	Rapport non-solvant: matières solides du latex	Rapport de contraste
	4,86 %	0,5 : 1	30,51
	0,96 %	0,1 : 1	21,18
25	0,0 %	-	17,18

- Le rapport de contraste de chaque formule de l'exemple 7 ci-dessus et de l'exemple 8 ci-dessous, lorsqu'on supprime les granules de polymère, est d'environ 8%. Il semble que cela est dû en partie au fait que le non-solvant utilisé est si volatil qu'en l'absence de granules de polymère, il s'évapore avant que le liant résineux se soit gélifié suffisamment pour tenir tout seul et en partie au fait que le liant de latex utilisé est bon filmogène. Le non-solvant utilisé est un hydrocarbure aliphatique ayant une gamme d'ébullition de 210 à 250°C, vendu sous le nom d'"Isopar M".
- 35 Le liant résineux utilisé est celui vendu par Australian Chemical

Holdings Pty. Ltd, sous le nom de "Acropol CA 356". C'est un copolymère acétate de vinyle/acrylate de butyle d'une température de formation de pellicule minimale de 10°C, fourni avec une teneur en matières solides de 55%. Les granules de polymère des exemples 7 et 8 montrent ainsi des propriétés anti-écoulement avantageuses.

EXEMPLE 8 :

On utilise dans cet exemple des compositions de revêtement non-pigmentées pour montrer l'effet de la variation de la dimension des granules de polymère et de la teneur en volume de perles sur l'opacité de la pellicule, à la fois en présence et en l'absence de non-solvant. Les résultats de 24 essais sont exposés sur le tableau II ci-dessous. Une formulation de peinture typique, spécifiquement celle utilisée pour l'essai N° 1, est la suivante :

Base de broyage.

15	Agrégats de polymère non pigmenté, 30 à 50 microns (70% NV)	1114,0
	Epaississant cellulosique (1,6%)	140,0
	Eau	182,0
20	Solution d'agent de dispersion anionique à 25%	40,0
	Agent anti-mousse	12,0
	Tributyl-étain comme fongicide	1,2
	Ammoniac	4,0
	Pyrophosphate tétrasodique	4,0
25	Agent tensio-actif	8,0
	Eau	<u>420,0</u>
	Total (45,5% d'agrégats)	<u>1925,0</u>
	Base de broyage	240,7
	Non-solvant (hydrocarbure aliphatique)	30,0
30	Liant résineux acrylique	110,5
	Epaississant cellulosique (1,6%)	125,5
	Solvant d'hydroxy-ester	5,0
	Phényl-mercure comme agent de conservation (à 10% Hg)	<u>0,5</u>
		<u>512,3</u>

35

Dans toutes les formules, la base de broyage constitue 47% en poids de la peinture, et renferme 40% en poids de granules de polymère, de sorte que les granules constituent 19%

- en poids de la peinture. On fait varier la teneur bvc en faisant varier la proportion de liant acrylique ajouté à la base de broyage. On maintient le non-solvant à 50% du poids du liant de latex. On compense les variations des proportions de liant acrylique et de non-solvant en ajoutant de l'épaississant cellulosique selon les nécessités. On maintient les teneurs en agent colloïdal et tensio-actif constantes. Sur le tableau II, un Y indique que la formule contient un non-solvant particulier, et N indique qu'il n'y en a pas. On utilise les quatre types différents suivants de
- 10 gramules de polymère, tous non-pigmentés ;
 1. agrégat de polymère de 30 à 50 microns;
 2. agrégat de polymère de 15 à 25 microns;
 3. agrégat de polymère de 5 à 10 microns;
 4. perles sphéroïdales de 5 à 25 microns.

- 15 Lorsque le tableau indique des mélanges de différents types de granules, on a utilisé des poids égaux de chaque sorte. Les teneurs volumiques de perles du tableau sont rapportées aux matières non-volatiles présentes dans la composition de revêtement, en comptant le non-solvant comme ingrédient volatil.

20

T A B L E A U II

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8
Granules	1	1	1	1	2	2	2	2
BVC	50	67	50	67	50	67	50	67
Non-solvant	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N
25 Rapport de contraste %	15,8	20,3	4,7	7,3	32,4	45,8	15,1	19,7
Détachage	9	6			7	6		
Brillant	10	10			9 ^{1/2}	9 ^{1/2}		
30 Résistance au polissage	10	10			9	8		
Frottement	1130	800			750	280		

	Essai	9	10	11	12	13	14	15	16
	Granules	3	3	3	3	4	4	4	4
	BVC	50	67	50	67	50	67	50	67
	Non-solvant	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N
5	Rapport de contraste %	39,1	48,5	29,6	48,0	15,6	22,6	5,0	9,4
	Détachage	7 ^{1/2}	6			10	9 ^{1/2}		
	Brillant	9 ^{1/2}	9 ^{1/2}			10	10		
10	Résistance au polissage	8 ^{1/2}	7 ^{1/2}			10	10		
	Frottement	380	100			540	120		

	Essai	17	18	19	20	21	22	23	24
	Granules	1+2	1+2	2+3	2+3	1+3	1+3	1+2+3	1+2+3
	BVC	50	67	50	67	50	67	50	67
15	Non-solvant	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
	Rapport de contraste	18,8	26,8	34,3	37,9	24,6	36,1	30,0	38,1
	Détachage	8	6,5	7	7	7,5	6,5	7,5	7
	Brillant	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
20	Résistance au polissage	10	9	8	8	9	8	9	9
	Frottement	860	142	291	102	684	110	852	259

EXEMPLE 9 :

Cet exemple illustre une composition de revêtement dans laquelle le pigment est complètement contenu dans les granules de polymère.

<u>Base de broyage</u>		<u>Parties en poids</u>
	Agrégats de polymère à 80% de bioxyde de titane rutile (5-10 microns)	410,0
5	Agrégats de polymère non pigmentés (35-50 microns)	15,0
	Epaississant cellulosique 1,75%	35,0
	Eau	229,0
	Agent de dispersion anionique, solution à 25%	10,0
10	Solution antimousse	3,0
	Tributyl-étain comme fongicide	0,3
	Pyrophosphate tétrasodique	1,0
	Ammoniac	1,0
	Agent tensio-actif	2,0
15	Non-solvant aliphatique	60,0
	Eau (de lavage du broyeur)	60,0
	avec	
	Liant résineux acrylique	221,0
20	Solution d'épaississant cellulosique à 1,75%	176,0
	Solvant d'hydroxy-ester	10,0
	Phényl-mercure comme agent de conser- vation (à 10% de mercure)	1,0
	Eau	35,0
25	La peinture a les propriétés suivantes :	
	Bvc	62%
	Agrégats non-pigmentés	7,9%
en volume d'agrégats totaux et 4,9% en volume de matières non- volatiles.		
30	Par application au pinceau ou au rouleau, on obtient des pellicules mates, lisses et velouteuses, qui ont une bonne résistance à l'usure et aux rayures, et les propriétés suivantes :	
	Rapport de contraste	96,4 %
35	Frottement	460
	Détachage	8
	Brillant	9
	Résistance au polissage	9,5

REVENDICATIONS

- 1.- Produit (composition) de revêtement comprenant :
- a) un latex aqueux d'un liant résineux filmogène,
 - b) finement dispersées dans ce latex, de 0,05 à 3 parties, par partie pondérale du liant, d'un non-solvant à l'égard de ce liant, dont la volatilité est suffisamment faible pour que, par élimination d'abord de l'eau du latex, et ensuite du non-solvant, il se forme une pellicule microcellulaire non poreuse continue comportant de très petits vides clos discontinus, et
 - c) des granules non-filmogènes, dont la dimension peut s'élever jusqu'à 150 microns, d'une matière polymère qui n'est pas dissoute par l'eau ni par le non-solvant, dans une proportion de 5 à 75 % en volume par rapport au contenu non-volatil de la composition.
- 2.- Produit selon la revendication 1, dans lequel le non-solvant est un hydrocarbure aliphatique ayant un point d'ébullition d'au moins 150°C.
- 3.- Produit selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport volumique du non-solvant au liant résineux filmogène est compris entre 0,1 et 1.
- 4.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les granules du polymère ont une dimension moyenne de 5 à 50 microns.
- 5.- Produit selon la revendication 4 comprenant au moins 3 % en volume, par rapport à son contenu non-volatil, de granules du polymère ayant une dimension moyenne de 35 à 50 microns comme dimension maximale.
- 6.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les granules de polymère sont des agrégats de particules primitives du polymère.
- 7.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les granules de polymère sont des perles sphéroïdales.
- 8.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel se trouvent de 5 à 50 % en volume, par rapport à son contenu non-volatil, d'un pigment et/ou d'une matière d'allongement ou de charge.

9.- Produit selon la revendication 8, dans lequel le pigment et/ou la matière d'allongement ou de charge sont dans la partie de latex aqueux.

10.- Produit selon la revendication 8, dans lequel
5 une partie ou la totalité du pigment et/ou de la matière d'allongement ou de charge se trouve dans le non-solvant et/ou dans les granules du polymère.

11.- Procédé de formation de pellicules selon lequel on applique sur un substrat un produit de revêtement selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 10, on en élimine l'eau tout en réglant en même temps l'emprisonnement du non-solvant, de manière qu'il se forme une pellicule continue du liant résineux contenant de fines gouttelettes du non-solvant et les granules de polymère, puis on élimine le non-solvant, ce qui laisse une
15 pellicule microcellulaire non poreuse opaque, continue, comportant de très petits vides clos discontinus.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.